

⑯日本国特許庁 (JP) ⑯特許出願公開
⑰公開特許公報 (A) 昭60-106801

⑯Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑯公開 昭和60年(1985)6月12日
C 08 F 8/00 7167-4J
2/04 7102-4J
4/04 6911-4J
26/02 7308-4J 審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑯発明の名称 ポリアリルアミン誘導体の製造方法

⑯特 願 昭58-213699
⑰出 願 昭58(1983)11月14日

⑯発明者 上田 敏夫 郡山市菜根2-17-19
⑯発明者 佐藤 良典 福島県田村郡大越町大字下大越字高屋敷64
⑯発明者 原田 享 郡山市富久山町久保田字大原198
⑯出願人 日東紡績株式会社 福島市郷野目字東1番地
⑯代理人 弁理士 浅村 皓 外3名

明細書

1.発明の名称

ポリアリルアミン誘導体の製造方法

2.特許請求の範囲

(1) モノアリルアミンの無機酸塩を、分子中にアミノ基を含むラジカル重合開始剤を用いて重合し、得られたポリアリルアミン塩をポリアリルアミンに転化させた後、これをアクリル化合物と反応させることを特徴とするポリアリルアミン誘導体の製造方法。

3.発明の詳細な説明

本発明はポリアリルアミン誘導体の製造方法に関する。

ポリアリルアミンは第1級アミノ基を有しカチオン性ポリマーであるが、反応性に富み種々の化合物と反応すると考えられる。例えばポリアリルアミンは電子吸引性の基に隣接して不飽和結合を持つ化合物とは共役付加反応を起こすことが期待できる。すなわちアクリルニトリルと反応させるとシアノエチル化が起こりポリアリルアミンに極

性の高いシアノ基を導入でき、アクリルアミドと反応させるとカルバモイルエチル化が起こり水素結合力の強いカルバモイル基を導入でき、アクリル酸と反応させるとカルボキシメチル化が起こり負の電荷が導入でき、アクリル酸エステルと反応させると疎水性の基等を導入できることが期待される。

このようにポリアリルアミンに種々の基を導入することは用途に応じてポリアリルアミンの性質を改良する手段となりうるから工業的に有意義なことである。

しかしながらポリアリルアミンに種々の基を導入しようとしてもとになるポリアリルアミン 자체を得ることは容易ではなかった。アリルアミンは一般的の重合開始剤では低収量、低重合度でしか重合せず、わずかに放射線重合により比較的高重合度のものが得られるのみである。しかし放射線重合は種々の理由により誰でもが実施できるものではなく、ポリアリルアミンひいてはポリアリルアミン誘導体も工業的に製造することは困難な状

態にあつた。

かかる現状に鑑み本発明者らはポリアリルアミン誘導体の実用的な製造方法を開始すべく鋭意検討を重ねて来た結果、モノアリルアミンの無機酸塩を、分子中にアゾ基を含むラジカル重合開始剤を用いて重合すると高重合度のポリアリルアミン塩が高収率で得られ、次に得られたポリアリルアミン塩をポリアリルアミンに転化させた後、これをアクリル化合物と反応させるとポリアリルアミン誘導体が得られることを見い出し本発明を完成した。すなわち本発明はモノアリルアミンの無機酸塩を、分子中にアゾ基を含むラジカル重合開始剤を用いて重合し、得られたポリアリルアミン塩をポリアリルアミンに転化させた後、これをアクリル化合物と反応させることを特徴とするポリアリルアミン誘導体の製造方法にある。

本発明においてモノアリルアミンの無機酸塩の重合に用いられる重合開始剤は、分子中にアゾ基を含むラジカル開始剤であるが、その代表例として次の一般式〔I〕で示されるアゾ化合物の塩酸

塩、硫酸塩、りん酸塩、アルキル硫酸塩、パラ-トルエンスルホン酸塩、堿酸塩、酢酸塩及びプロピオン酸塩などの無機または有機酸塩が挙げられる。



〔I〕

〔式中、 R_1 と R_2 の少なくとも一方、望ましくは両者が、アミノアルキル、アミノアリール、アミジニアルキル、アミジニルアリール、アミノアルカリール、アミノアラルキル、アミジニルアラルキル、アミジニルアルカリール、シアノアミノアルキル及びシアノアミノアルカリールからなる群から選ばれたカチオン化し得る窒素原子を含む基であり、 R_1 と R_2 の一方だけがカチオン化し得る窒素原子を含む基である場合には、他方は、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、シアノアルキル、シアノアリール、シアノアルカリール及びシアノアラルキルからなる群から選ばれた基であり、また、 R_1 と R_2 は、両者が一緒にな

つて、次の一般式〔II〕で示される单一のアルキレン基を形成してもよい。



(式中、Rは、アルキレン、アルキルアルキレン及びアリールアルキレンからなる群から選ばれた基であり、共有結合(a)、(b)はアゾ基の各窒素原子と結合して、アゾ基有塩基を形成し、Xはカチオン化し得る窒素原子を含む基である。)]。

一般式〔I〕で示される開始剤の内、特に望ましい化合物は、アゾ基に隣接する第二級または第三級炭素原子を持つ化合物であり、その中の代表的な物を例挙すれば次の通りである：2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾプロパン-1-塩酸塩、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾブタン-1-塩酸塩、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾペン-1-塩酸

ターン塩酸塩、2, 2'-ビス(N - フエニルアミジニル) - 2, 2'-アゾプロパン塩酸塩、2, 2'-ビス-(N - フエニルアミジニル) - 2, 2'-アゾブタン塩酸塩、2, 2'-ビス(N, N - ジメチルアミジニル) - 2, 2'-アゾプロパン塩酸塩、2, 2'-ビス-(N, N - ジメチルアミジニル) - 2, 2'-アゾブタン塩酸塩、2, 2'-ビス(N, N - ジエチルアミジニル) - 2, 2'-アゾプロパン塩酸塩、2, 2'-ビス(N, N - ジエチルアミジニル) - 2, 2'-アゾブタン塩酸塩、2, 2'-ビス-(N - ノ-ブチルアミジニル) - 2, 2'-アゾブタン塩酸塩、2, 2'-ビス(N - n - ブチルアミジニル) - 2, 2'-アゾブタン塩酸塩、3, 3'-ビス(N, N - ジ - n - ブチルアミジニル) - 3, 3'-アゾペンターン塩酸塩、アゾ-ビス- N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン塩酸塩；

2, 2'-アゾ-ビス(2-メチル-4-ジエチルアミノ) - プロピニトリル塩酸塩、2, 2'-アゾ-ビス(2-メチル-4-ジメチルアミノ) -

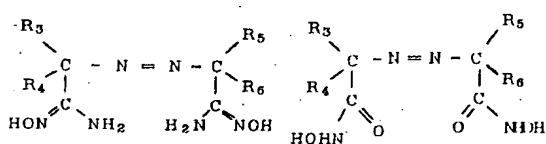
ブチロニトリル塩酸塩、2, 2'-アゾ-ビス-(2-メチル-4-ジエチルアミノ)-ブチロニトリル塩酸塩、2, 2'-アゾ-ビス-(2-メチル-4-ジエチルアミノ)-ブチロニトリルまたは2, 2'-アゾ-ビス-(2-メチル-4-ジメチルアミノ)-ブチロニトリルを、ジメチル硫酸またはヨウトルエンスルホン酸メチルなどで四級化して得た第四アンモニウム塩型アゾニトリル；

3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン塩酸塩、3-メチル-3, 4-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン塩酸塩、3-エチル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン塩酸塩、3, 5-ジメチル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン塩酸塩、3, 6-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロヘキセン塩酸塩、3-フェニル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン塩酸塩、3, 5-ジフェニル-3, 5-ジアミジニル-1,

2-ジアゾ-1-シクロペンテン塩酸塩。

上記一般式〔I〕で示されるアゾ化合物の無機または有機酸塩を重合開始剤として用いるモノアリルアミンの無機酸塩の重合方法は同一出願人による特願昭58-54988号明細書にその詳細が記載されている。

本発明においてモノアリルアミンの無機酸塩の重合に用いられる開始剤の他の代表例として、次の一般式〔III〕または〔IV〕で示されるアゾ化合物が挙げられる。



〔III〕

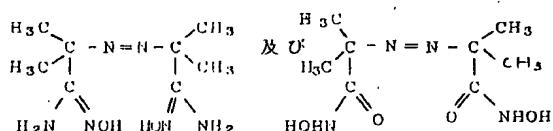
〔IV〕

(一般式〔III〕及び〔IV〕中、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は同一または異なる炭化水素基である。)

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 の特に好ましいものは炭素数1から4の直鎖または分枝アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基である。 R_3 と R_4 または/及び R_5 と R_6 がこれらが結合する炭素原子とともに環を形成するものでもよい。一般式〔III〕及び〔IV〕の開始剤の特に好ましい化合物は、

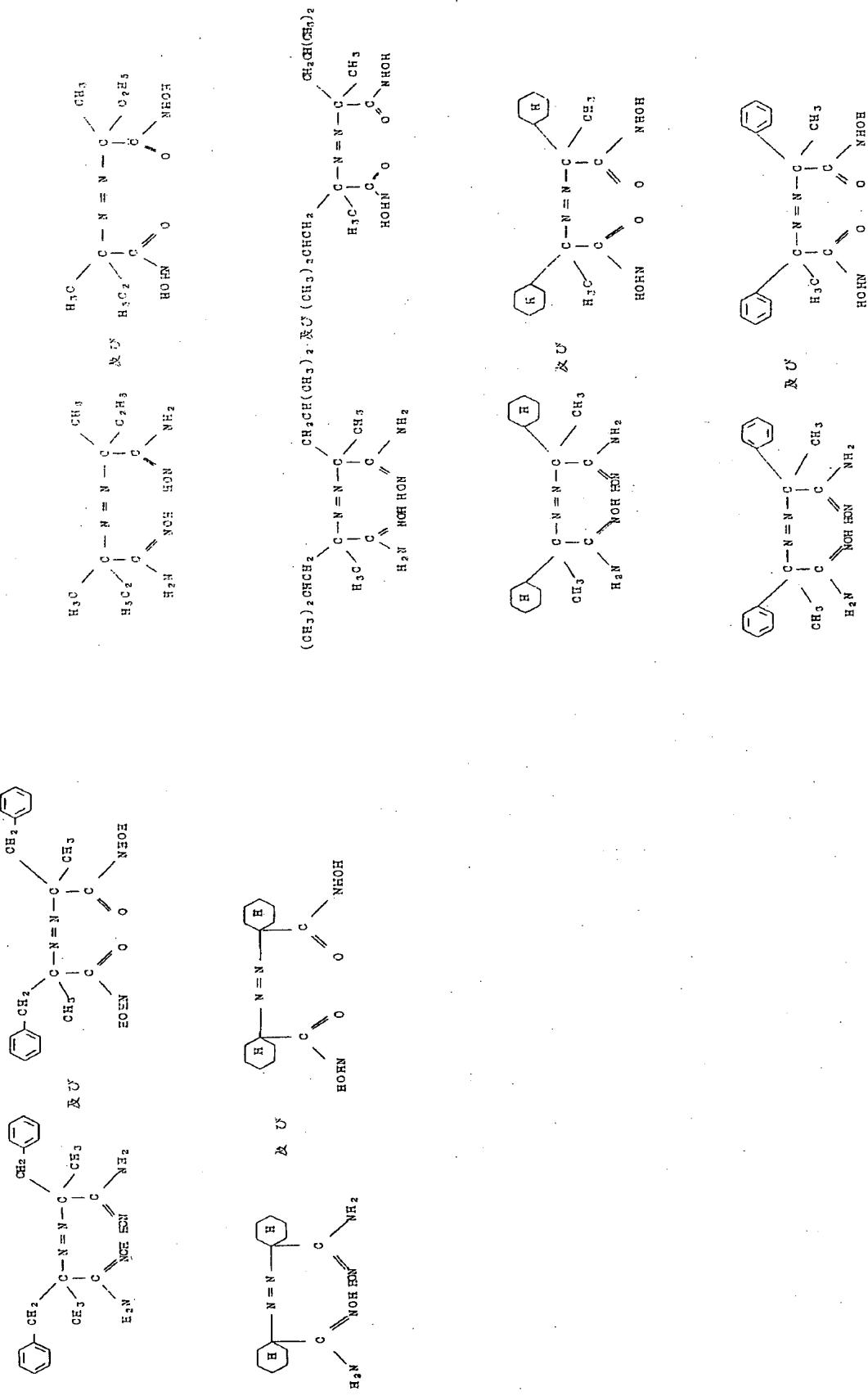
〔III〕

〔IV〕



2, 2'-アゾビス-(2-メチル-ブロピオニドロオキシドキシム)

2, 2'-アゾビス-(2-メチル-ブロピオニドロキサム酸)



などである。がこれらに限定されるものでないことはもちろんである。

上記一般式〔III〕または〔IV〕の化合物を開始剤として用いるモノアリルアミンの無機酸塩の重合方法は、同一出願人による昭和58年11月10日付特許出願（発明の名称：モノアリルアミンの重合体の製造方法）にその詳細が記載されている。

本発明で用いられる開始剤の量は、モノアリルアミンの無機酸塩に対し、0.1～10重量%、通常1～6重量%である。重合温度は、開始剤の化学構造により異なるが、30°～100°C、通常45°～85°Cである。重合時間は通常100時間以内特に20～40時間である。出発单体濃度は、その溶解度の範囲内で高い方が望ましいが、通常10～85重量%の濃度である。

本発明において使用されるモノアリルアミンの無機酸塩として好適なものは、塩酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、りん酸塩などである。

重合は極性媒体中、すなわち、水、無機酸（塩酸、硫酸、りん酸、ポリりん酸）、またはその水

溶液、有機酸（亜酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸など）またはその水溶液、アルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、無機酸の塩（塩化亜塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど）の水溶液中で行われる。

重合に際して、前記モノアリルアミンの無機酸塩は、単離された結晶の形で使用するのが普通であるが、上記極性溶媒中にモノアリルアミンと無機酸とを加えてその系で塩を生成させてもよい。言うまでもなく、無機酸またはその水溶液を重合媒体として使用する場合には、所定量のモノアリルアミンを無機酸またはその水溶液中に加え、そのまま重合させることができる。

重合は空気中の酸素により若干阻害されるので、銀器などの不活性気体中で行なうのが望ましい。重合反応終了後大量のメタノール中に加えて重合体を沈殿させ離別乾燥する。この重合体を水に溶解させカセイソーダの如き強アルカリを等モル加える。副生する塩（モノアリルアミン塩として塩酸塩を用い、強アルカリとしてカセイソーダを用

いた場合は其塩）を除くために透析、膜外通過、ゲル漏過などにかけた後脱水乾燥してポリアリルアミンを得る。

次に得られたポリアリルアミンに、二重結合に隣接して電子吸引性の基を持つアリル化合物、例えばアクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリル酸の無機酸塩またはメタアクリル酸の無機酸塩を反応させてポリアリルアミン誘導体を製造する方法について説明する。

ポリアリルアミンを水、もしくはメタノール又はこれらと極性溶媒との混合溶媒に溶解させる。濃度は5～60%とする。反応混合物を20°C以下に保ち、上記アクリル化合物を液体の場合はそのまま、固体の場合は水に溶解して滴下する。加えるアクリル化合物の量はポリアリルアミンに対し0.1～20モル%の間で変化させることができる。滴下終了後約2時間攪拌してから40～50°Cで1～2時間反応させる。

本発明によるポリアリルアミン誘導体製造のフローシートは次のようである。

アリルアミン塩溶液

↓重合(I)

ポリ(アリルアミン塩)溶液

↓メタノール沈澱(II)

ポリ(アリルアミン塩)

↓強アルカリ(III)

ポリ(アリルアミン) + 塩の溶液

↓脱塩(IV)

ポリ(アリルアミン)溶液

↓乾燥(V)

ポリ(アリルアミン)

↓溶解(VI)

ポリ(アリルアミン)溶液
(アクリル化合物)
↓ 試験との反応 (VII)

ポリアリルアミン誘導体溶液
↓ アセトン沈殿 (VIII)

ポリアリルアミン誘導体

この製造過程において操作(VI)のメタノール沈殿、操作(VII)の脱塩、操作(VIII)の乾燥、操作(VI)の溶媒、操作(VIII)のアセトン沈殿は適宜省略することができます。

次に本発明をより一層明らかにするために以下に実施例を挙げる。

実施例 1

57.1 g のモノアリルアミンに 35% 塩酸 104.2 g を 10~20°C で滴下し濃度 59.1% のモノアリルアミン塩酸塩水溶液を得た。これをロータリーエバボレーターで濃縮し濃度 75% とした。この溶液を加熱し 60°C に保ちこれに 2,2'-ジアミジニル-2,2'-アゾプロパン塩酸塩 2.34 g (対モノマー

2.5 重合率) の 15% 水溶液を 3 時間かけて滴下し、滴下終了してから 15 時間 60°C に保つた。重合終了後大量のメタノール中に加えてポリマーを沈殿させ、離別、乾燥した。収量 8.6 g であった。

上で得たポリアリルアミン塩酸塩 2.0 g に水 30 g を加えて溶解しこれに 40% カセイソーダ 21.4 g を加えた。生成した食塩を除去するためホローファイバー(中空纖維)を用いて 24 時間透析し、全体を 100 g とした後凍結乾燥してポリアリルアミン 11.6 g を得た。

ポリアリルアミン 11.4 g (アミンとして 0.2 モル) をメタノール 30 g に溶解し 20°C 以下に保ちながらアクリルニトリル 10.6 g (0.2 モル) を滴下した。若干の発熱が認められた。滴下終了後 2 時間同温度に保つてから 40°C に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後大量のアセトンに加えて沈殿させ、離別乾燥した。このものの元素分析値は次の通りであつた。

C 65.93 (*理論値 65.42%)

H 9.12% (*理論値 9.15%)
N 24.95% (*理論値 25.43%)
(*ここで理論値とは、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し、一分子のアクリロニトリルが付加したと考えた時の値である。)

またこの生成物の赤外吸収スペクトル (2260 cm^{-1} にニトリル基に基づく強い吸収) 及び H-NMR スペクトルの解析から、この生成物は、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し一分子のアクリロニトリルが付加した重合体と考えられる。

実施例 2

実施例 1 と同様にして得たポリアリルアミン 11.4 g をメタノール 30 g に溶解し 20°C 以下に保ちながらアクリルアミド 14.2 g (0.2 モル) をメタノール 20 g に溶かした溶液を滴下した。若干の発熱が認められた。滴下終了後 2 時間同温度に保つてから 40°C に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後大量のアセトンに加えて沈殿させ離別乾燥した。このものの元素分析値は次の通りであつた。

つた。

C 56.34 (*理論値 56.22%)

H 9.50 (* 9.44%)

N 21.97 (* 21.85%)

(*ここで理論値とは、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し、一分子のアクリルアミドが付加したと考えた時の値である)

また、この生成物の赤外吸収スペクトル (1670 cm^{-1} に、アミドのカルボニル基に基づく強い吸収) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの解析と併せてこの生成物は、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し、ほゞ一分子のアクリルアミドが付加した重合体と考えられる。

実施例 3

実施例 1 と同様にして得たポリアリルアミン 11.4 g を水 30 g に溶解し 20°C 以下に保ちながらアクリル酸ソーダ 18.8 g (0.2 モル) を水 30 g に溶かした溶液を滴下した。若干の発熱が認められた。滴下終了後 2 時間同温度に保つてから 40°C に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後

大量のアセトンを加えて沈殿させ離別乾燥した。
このものの元素分析値は次の通りであつた。

C 48.01% (*理論値 47.68%)
H 6.71% (" 6.67%)
N 9.43% (" 9.27%)

(*こゝで理論値とは、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し一分子のアクリル酸ソーダが付加したと考えた時の値である。)

また、この生成物の赤外吸収スペクトル、及び¹H-NMRスペクトルの解析と併せてこの生成物は、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し、はゞ一分子のアクリル酸ソーダが付加した重合体と考えられる。

実験例4

実験例3と同様にして得たポリアリルアミン 11.4g をメタノール 30g に溶解し 20℃以下に保ちながらアクリル酸メチル 17.2g (0.2モル) を滴下した。若干の発熱が認められた。滴下終了後 2 時間同温度に保つてから 40℃に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後大量のアセトンを加え

特開昭60-106801(7)
て沈殿させ離別乾燥した。このものの元素分析値は次の通りであつた。

C 59.11% (*理論値 58.72%)
H 9.30% (" 9.15%)
N 9.85% (" 9.78%)

(*こゝで理論値とは、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し、一分子のアクリル酸メチルが付加したと考えた時の値である。)

またこの生成物の赤外吸収スペクトル及び¹H-NMRスペクトルの解析からこの生成物は、ポリアリルアミンのアミノ基一個に対し、はゞ一分子のアクリル酸メチルが付加した重合体と考えられる。

代理人 渋 村 哲

手 続 補 正 書

昭和 58年 7月 18日

特許庁長官職

1. 事件の表示

昭和 58年特許第 213699号

2. 発明の名称

ポリアリルアミン誘導体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名 (397) 日東紡織株式会社

4. 代理人

居所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
大手町ビルヂング 331
電話 (211) 3651 (代表)

氏名 (6669) 渋 村 哲

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許
59.7.19
出願第213699号

8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録

同時に審査請求書を提出しております。

- (1) 明細書第 7 頁第 8 行の「第四」を「第四級」に訂正する。
- (2) 同書第 12 頁第 1 行の「である。が」を「であるが、」に訂正する。
- (3) 同書第 14 頁第 5 行の「アリル」を「アクリル」に訂正する。
- (4) 同書第 14 頁第 16 行の「水」の次に「もしくはメタノール」を挿入する。
- (5) 同書第 17 頁最下行、第 19 頁第 2, 3, 4 行の各数値の次に「%」を挿入する。
- (6) 同書第 18 頁第 8 行の「H-NMR」を「¹H-NMR」に訂正する。

手 続 補 正 書 (自発)

昭和59年11月8日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和58年特許第213699号

2. 発明の名称

ポリアリルアミン誘導体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
氏 名 (397) 日東紡績株式会社
(名 称)

4. 代、理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代表)
氏 名 (6669) 浅 村 錠

特開昭60-106801 (8)

- (1) 明細書第1頁第17行の「アミンは」を「アミンの第1アミノ基は」に訂正する。
- (2) 同書第1頁第18行の「共役」を削除する。
- (3) 同書第2頁第4行の「カルポキシメチル化」を「カルポキシエチル化」に訂正する。

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

59.11.6